






USE OF TRANS-PELLITORIN IN THE FORM OF AN AROMATIC SUBSTANCE





Patent number: WO2004043906
Publication date: 2004-05-27
Inventor: GATFIELD IAN LUCAS (DE); LEY JAKOB PETER (DE); KRAMMER GERHARD (DE); BERTRAM HEINZ-JUERGEN (DE); LOENNEKER ILSE (DE); MACHINEK ARNOLD (DE)
Applicant: SYMRISE GMBH & CO KG (DE); GATFIELD IAN LUCAS (DE); LEY JAKOB PETER (DE); KRAMMER GERHARD (DE); BERTRAM HEINZ-JUERGEN (DE); LOENNEKER ILSE (DE); MACHINEK ARNOLD (DE)
Classification:
- international: A23G3/34; A23G4/00; A23L1/226; C07C231/02; C07C231/12; C07C233/09; A23G3/34; A23G4/00; A23L1/226; C07C231/00; C07C233/00; (IPC1-7): C07C231/00; A61K7/16
- european: A23G3/00K; A23G3/30; A23L1/226B; A61K8/42; A61Q11/00; C07C231/02; C07C231/12; C07C233/09
Application number: WO2003EP12686 20031113
Priority number(s): DE20021053331 20021114

Also published as:

 WO2004043906 (A3)
 EP1562893 (A3)
 EP1562893 (A2)
 US2004241312 (A1)
 DE10253331 (A1)

more >>

Cited documents:

 EP1323356
 XP001179475
 XP002270990
 XP002270991

[Report a data error here](#)

Abstract of WO2004043906

The invention relates to the use of N-isobutylamide 2E, 4E-decadien acid (trans-pellitorin) in the form of an aromatic substance, in particular a saliva stimulating aromatic substance preferably for food, buccal hygiene or gustatory preparations. The preparations, semifinished products, compounds of odorant, aromatic and gustatory substances which contain trans-pellitorin and a method for the production of said trans-pellitorin are also disclosed.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 53 331 A1 2004.06.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 53 331.8
(22) Anmeldetag: 14.11.2002
(43) Offenlegungstag: 03.06.2004

*wie D3
als speichelfördernd*

(51) Int Cl.: C07C 231/02
A61K 7/24

(71) Anmelder:
Symrise GmbH & Co. KG, 37603 Holzminden, DE

(74) Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen

(72) Erfinder:
Gatfield, Ian Lucas, Dr., 37671 Höxter, DE; Ley,
Jakob Peter, Dr., 37603 Holzminden, DE; Krammer,
Gerhard, Dr., 37603 Holzminden, DE; Bertram,
Heinz-Jürgen, Dr., 37603 Holzminden, DE;
Lönneker, Ilse, 37639 Bevern, DE; Machinek,
Arnold, 37603 Holzminden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verwendung von trans-Pellitorin als Aromastoff

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid (trans-Pellitorin) als Aromastoff, insbesondere als speichelfördernder Aromastoff, bevorzugt in der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Zubereitungen. Ferner betrifft die Erfindung Zubereitungen, Halbfertigwaren sowie Riech-, Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen, enthaltend trans-Pellitorin, sowie ein Verfahren zur Herstellung von trans-Pellitorin.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid (trans-Pellitorin) als Aromastoff insbesondere als speichelfördernder Aromastoff, bevorzugt in der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Zubereitungen. Ferner betrifft die Erfindung Zubereitungen, Halbfertigwaren sowie Riech-, Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen, enthaltend trans-Pellitorin sowie ein Verfahren zur Herstellung von trans-Pellitorin.

[0002] Speichelfördernde Stoffe werden z.B. eingesetzt, um krankhafte Mundtrockenheit zu bekämpfen, den Appetit anzuregen oder auch um die Mundhygiene zu verbessern, in dem durch den verstärkten Speichelfluss schädliche Stoffe oder Keime aus der Mundhöhle ausgespült werden. In Nahrungsmittelzubereitungen werden dazu meist Genusssäuren eingesetzt, z.B. Zitronen-, Wein- oder Äpfelsäure. Spezielle, die Speicheldrüsen anregende Stoffe wie z.B. das aus dem Jaborandi-Baum gewonnene Pilocarpin werden bei krankhafter Mundtrockenheit eingesetzt (Acta Med. Croatica 2000, 54, 65-67). Solche hochpotenten cholinergen Parasympathomimetika haben jedoch meist gravierende Nebenwirkungen und sind teilweise sehr giftig.

[0003] Unter den langkettigen Fettsäurealkylamiden wurde 2E,6Z,8E-Decatriensäure-N-isobutylamid (Spilanthol) als stark speichelfördernd und kribbelnd beschrieben. Spilanthol ist aber zugleich vor allem scharf und stark betäubend sowie adstringierend (Lebensm.-Wiss. u. -Technol. 1992, 25, 417-421). Andere, längerkettige Polyensäure-N-isobutylamide oder Polyinsäure-N-isobutylamide scheinen zwar stärker speichelanregend zu sein, zeigen aber einen zusätzlich bitteren Geschmackseindruck (vgl. vorhergehendes Zitat).

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einen Stoff mit einem speichelfördernden und/oder kribbelndem Effekt sowie einem an sonsten weitgehend neutralen Aromaprofil zu entwickeln, der als Aromastoff in Zubereitungen eingearbeitet werden kann, insbesondere in der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Zubereitungen.

[0005] Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von 2E,4E-Decadiensäureisobutylamid (trans-Pellitorin) als Aromastoff bevorzugt als Aromastoff mit einem speichelfördernden und/oder kribbelndem Effekt, insbesondere bevorzugt als Aromastoff mit speichelfördernden und/oder kribbelndem Effekt in der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Zubereitungen.

[0006] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zubereitungen, Halbfertigwaren und Riech-, Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen, enthaltend 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid, bevorzugt enthaltend synthetisches 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid.

[0007] Das erfindungsgemäße trans-Pellitorin zeigt bei der sensorischen Untersuchung einen angenehmen, speichelanregenden und schwach prickelnden sensorischen Eindruck, der relativ lang anhält. Überraschenderweise ist nur noch ein speichelanregender Effekt zu beobachten, wenn die Konzentration unterhalb von 20 ppm, insbesondere unterhalb von 10 ppm im Endprodukt, beispielsweise einer fertigen Zubereitung, liegt. Dabei sind keine weiteren sensorischen Eindrücke zu erkennen, so dass das Geschmacksprofil sehr neutral ist. Das weitgehend neutrale Geschmacksprofil stellt einen wesentlichen Vorteil bei der Einarbeitung in Zubereitungen dar, da das trans-Pellitorin keine Veränderung oder Verfälschung des Geschmacksprofils der Zubereitung hervorruft.

[0008] Dies ist insbesondere deshalb überraschend, da in J. Am. Chem. Soc. 1953, Bd. 75, 2584-2586 bei Verkostung des trans-Pellitorins in purum neben einem erhöhten Speichelfluss eine stark brennende Wirkung auf der Zunge beschrieben ist. Sein sensorischer Eindruck wurde auch als vorwiegend betäubend beschrieben (J. Agric. Food Chem, 1981, Bd. 29, Seiten 115ff. oder Fitoterapia, 2001, Band 72, Seiten 197ff.).

[0009] Das natürliche Vorkommen von reinem 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid wurde vielfach in der Literatur beschrieben; z.B. kommt es in Pfeffer vor (Übersicht G.M. Strunz, Stud. Nat. Prod. Chem. 2000, Band 24 (Bioactive Natural Products (Part E)), 683-738).

[0010] Natürliche Produkte, wie z.B. natürliche Extrakte, die trans-Pellitorin enthalten, weisen zusätzliche Aromawirkungen und daher kein neutrales Geschmacksprofil auf. Dies ist eine oftmals unerwünschte Eigenschaft natürlicher Produkte bei der Einarbeitung in Zubereitungen. Daher ist die Verwendung von synthetisiertem, d.h. synthetischem, trans-Pellitorin in der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

[0011] In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid in Kombination mit anderen speichelfördernden, prickelnd, scharf und/oder warm schmeckenden Substanzen oder pflanzlichen Extrakten verwendet. Auf diese Weise kann gezielt ein besonders abgerundetes sensorisches Profil erreicht werden.

[0012] Andere speichelfördernde, prickelnd, scharf und/oder warm schmeckende Substanzen können beispielsweise Genusssäuren (beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure), Capsaicin, Dihydrocapsaicin, Gingerol, Paradol, Shogaol, Piperin, Carbonsäure-N-vanillylamide, insbesondere Nonansäure-N-vanillylamid, 2-Alkensäureamide, insbesondere 2-Nonensäure-N-isobutylamid, Spilanthol, 2-Nonensäure-N-4-hydroxy-3-methoxyphenylamid, Alkylether von 4-Hydroxy-3-methoxybenzylalkohol, insbesondere 4-Hydroxy-3-methoxybenzyl-n-butylether, Alkylether von 4-Acyloxy-3-methoxybenzylalkohol, insbesondere 4-Acetyloxy-3-methoxybenzyl-n-butylether und 4-Acetyloxy-3-methoxybenzyl-n-hexylether, Alkylether von 3-Hydroxy-4-metho-

xybenzylalkohol, Alkylether von 3,4-Dimethoxybenzylalkohol, Alkylether von 3-Ethoxy-4-hydroxybenzylalkohol, Alkylether von 3,4-Methylenedioxybenzylalkohol, (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)essigsäureamide, insbesondere (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)essigsäure-N-n-octylamid, Ferulasäurephenethylamiden, Nicotinaldehyd, Methylnicotinat, Propylnicotinat, 2-Butoxyethylnicotinat, Benzylnicotinat, 1-Acetoxychavicol, Polygodial, Isodrimeninol oder Pilocarpin sein.

[0013] Das trans-Pellitorin kann vorteilhafterweise mit mindestens einem weiteren N-Isobutylamid aus der Gruppe Decansäure, 2E-Decensäure, 2E,4Z-Decadiensäure, 2Z,4E-Decadiensäure, 2Z,4Z-Decadiensäure, 2E,4Z,7Z-Decadiensäure, 3Z,5E-Decadiensäure oder 3Z,5E,7Z-Decadiensäure verwendet werden. Bevorzugt ist eine Mischung von mindestens 80 Gew.-% 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid und höchstens 20 Gew.-% 2E,4Z-Decadiensäure-N-isobutylamid.

[0014] Speichelfördernde, prickelnd, scharf und/oder warm schmeckende pflanzliche Extrakte können alle für die Ernährung oder Mundhygiene geeigneten pflanzlichen Extrakte sein, die einen speichelfördernden, prickelnden, scharfen und/oder warmen sensorischen Eindruck hervorrufen. Bevorzugt als pflanzliche Extrakte sind beispielsweise Pfefferextrakt (*Piper* spp., insbesondere *Piper nigrum*), Wasserpfefferextrakt (*Polygonum* spp., insbesondere *Polygonum hydropiper*), Extrakte aus *Allium* spp. (insbesondere Zwiebel und Knoblauchextrakte), Extrakte aus Rettich (*Raphanus* spp.), Meerrettichextrakte (*Cochlearia armoracia*), Extrakte aus schwarzem (*Brassica nigra*), wildem oder gelbem Senf (*Sinapis* spp., insbesondere *Sinapis arvensis* und *Sinapis alba*), Bertramwurzel-Extrakte (*Ancylus* spp., insbesondere *Anacyclus pyrethrum* L.), Sonnenhutextrakte (*Echinaceae* spp.), Extrakte aus Szechuan-Pfeffer (*Zanthoxylum* spp., insbesondere *Zanthoxylum piperitum*), Spilanthesextrakt (*Spilanthes* spp., insbesondere *Spilanthes acmella*), Chiliextrakt (*Capsicum* spp., insbesondere *Capsicum frutescens*), Paradieskörner-Extrakt (*Aframomum* spp., insbesondere *Aframomum melegueta* [Rose] K. Schurr.), Ingwerextrakt (*Zingiber* spp., insbesondere *Zingiber officinale*), Galangaextrakt (*Kaempferia galanga* oder *Alpinia galanga*) und Jaborandi-Extrakt (*Pilocarpus*-Spezies, insbesondere *Pilocarpus jaborandi*).

[0015] Die erfindungsgemäßen pflanzlichen Extrakte können aus den entsprechenden frischen oder getrockneten Pflanzen oder Pflanzenteilen, insbesondere aber aus weißen, grünen oder schwarzen Pfefferkörnern, Wasserpfefferkörnern, Zwiebeln und Knoblauch, Rettichwurzel, Meerrettich, Senfkörnern, Sonnenhutwurzeln, Bertramwurzel, Pflanzenteilen der *Zanthoxylum*-Arten, Pflanzenteilen der *Spilanthes*-Arten, Chilischoten, Paradieskörnern oder Ingwer- oder Galangawurzeln sowie Jaborandi gewonnen werden. Üblicherweise werden die getrockneten Pflanzenteile, die vorzugsweise vorher zerkleinert wurden, mit einem für Nahrungs- und Genussmittel geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol, Wasser, Hexan oder Heptan oder Ethanol/Wasser-Gemischen, bei 0°C bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches extrahiert, anschließend filtriert und das Filtrat ganz oder teilweise eingeeengt, vorzugsweise durch Destillation, Gefrier- oder Sprühtrocknung. Der so erhaltene Rohextrakt kann dann noch weiter aufgearbeitet werden, beispielsweise mit Wasserdampf behandelt, meist bei Drücken von 0,01 mbar bis Normaldruck, und/oder in einem für Nahrungs- und Genussmittel geeigneten Lösungsmittel aufgenommen werden.

[0016] Ein für Nahrungs- und Genussmittel geeignetes Lösungsmittel kann beispielsweise sein: Wasser, Ethanol, Methanol, Propylenglycol, Glycerin, Aceton, Dichlormethan, Essigsäureethylester, Diethylether, Hexan, Heptan, Triacetin, pflanzliche Öle oder Fette, sowie superkritisches Kohlendioxid oder Gemische der vorgenannten Lösungsmittel.

[0017] Die bisher in der Literatur beschriebenen Synthesen zu trans-Pellitorin sind vielstufig mit moderaten bis schlechten Ausbeuten (J. Am. Chem. Soc. 1953, Bd. 75, 2584–2586) oder verwenden toxische Reagenzien wie z.B. das toxische Selendioxyd (Bull. Chem. Soc. Jpn., 1984, Bd. 57, Seiten 3013ff.).

[0018] Die Erfindung betrifft daher außerdem ein Verfahren zur Herstellung von 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) ein 2E,4E- oder 2E,4Z-Decadiensäureester oder ein Gemisch dieser Ester mit Isobutylamin in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird und
- b) das in Schritt a) gebildete Produkt, gegebenenfalls nach Reinigungsschritten, zum 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid isomerisiert wird;

oder

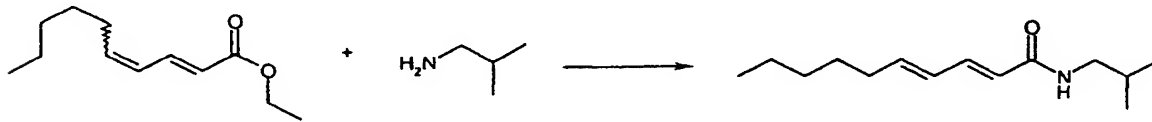
- i) ein 2E,4Z-Decadiensäureester oder ein Gemisch aus 2E,4E- und 2E,4Z-Decadiensäureester zum 2E,4E-Decadiensäureester isomerisiert wird und
- ii) das in Schritt i) gebildete Produkt, gegebenenfalls nach Reinigungsschritten, mit Isobutylamin in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird.

[0019] Selbstverständlich kann man Schritt i) weglassen und direkt einen 2E,4E-Decadiensäureester in die Umsetzung mit Isobutylamin einsetzen.

[0020] Vorteilhaft ist ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung mit Isobutylamin in Gegen-

wart eines Katalysators, bevorzugt eines Enzyms, insbesondere eines Enzyms mit Lipaseaktivität, wobei das Enzym als freies Protein oder an einen Träger assoziiert vorliegen kann, erfolgt, man das resultierende Reaktionsgemisch mit nicht umgesetztem 2,4-Decadiensäureester gegebenenfalls einer Verseifung, bevorzugt mit einem Enzym in einem wässrigen Medium oder einer mit Wasser verdünnten Base, insbesondere bevorzugt einer wässrigen Lösung von anorganischen basischen Salzen, unterzieht, die gebildete 2,4-Decadiensäure, bevorzugt extraktiv, abtrennt, das gereinigte oder ungereinigte Rohprodukt zum 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid isomerisiert und anschließend das Gemisch mit physikalisch chemischen Methoden, bevorzugt durch Kristallisation, Chromatographie, Destillation oder Codestillation, aufreingt.

[0021] Das Verfahren kann anhand des folgenden Formelschemas verdeutlicht werden:



[0022] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass das erfindungsgemäße Verfahren einen sehr einfachen Zugang zu großen, leicht zu reinigenden Mengen des gewünschten 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamids ermöglicht. Zudem kann so bei Einsatz von natürlichen Reagenzien im Sinne der Aromastoffverordnung natürliches trans-Pellitorin gewonnen werden.

[0023] Bei den 2E,4E- oder 2E,4Z-Decadiensäureestern handelt es sich vorteilhafterweise um Ester der 2E,4E- oder 2E,4Z-Decadiensäure mit aliphatischen einwertigen Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere aber Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Methyl-2-propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 4-Heptanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Undecanol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, 1-Tetradecanol, 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol, 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol, 1-Eicosanol

oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 18 C-Atomen wie Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, Glycerin, Pentaerythrit, Zuckeralkoholen wie Erythritol, Sorbitol, Glucitol, Mannit, Monosaccharide wie Tetrasen, z.B. Erythrose oder Threose, Pentaosen, z.B. Arabinose, Ribose, Lyxose, Xylose, Hexaosen wie Allose, Altrose, Galactose, Mannose, Gulose, Idose, Glucose, Talose, Fructose, Oligosaccharide wie Maltose, Raffinose, Sucrose, Maltooligosaccharide oder Lactose, wobei die weiteren OH-Gruppen der mehrwertigen Alkohole mit aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren verestert sein können, sowie deren Gemische oder gesättigter oder ungesättigter Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 20 C-Atomen, die ihrerseits wieder mit den erwähnten Alkoholen verestert sein können.

[0024] Vorteilhafte aliphatische, gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuren im Sinne der Erfindung sind gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte lineare Carbonsäuren mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen, insbesondere aber Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, 2E-Nonensäure, Decansäure, 2E-Decensäure, die verschiedenen Isomere der Decadien- oder Decatriensäure, z.B. 2E,4E-Decadiensäure, 2E,4Z-Decadiensäure, 2E,4Z,7Z-Decatriensäure, 3Z,5E-Decadiensäure, 3Z,5E,7Z-Decatriensäure, Deca-2,8-dien-4,6-dionsäure, Deca-2-en-4,6,8-trionsäure, Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Tetradecansäure, Pentadecansäure, Hexadecansäure, 9E- oder 9Z-Hexadecansäure, Heptadecansäure, Octadecansäure, 9E- oder 9Z- oder 11E- oder 11Z-Octadecansäure, die verschiedenen geometrischen Isomeren der 9,12-Octadecadiensäure, der 6,9,12-Octadecatriensäure, der 9,12,15-Octadecatriensäure, der 6,9,12,15-Octadecatetraensäure, die Nonadecansäure, die Eicosansäure, die verschiedenen geometrischen Isomeren der Eicosensäure, der 11,14-Eicosadiensäure, der 8,11,14-Eicosatriensäure, der 5,8,11,14-Eicosatetraensäure, der 5,8,11,14,17-Eicosapentaensäure, der 10,13,16-Docosatriensäure, der 7,10,13,16-Docosatetraensäure, der 4,7,10,13,16-Docosapentaensäure und der 4,7,10,13,16,19-Docosahexaensäure.

[0025] Die 2,4-Decadiensäureester im Sinne der Erfindung können bevorzugt in Form natürlicher oder angereicherter prozessierter Triglyceride, beispielsweise aus Stillingiaöl, oder als Methyl- oder Ethylester vorliegen. Besonders bevorzugt ist ein durch enzymatische Umesterung von Stillingiaöl in Ethanol und anschließende Destillation erhaltene Fraktion, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 80 Gew.-% Ethyl-2E,4Z-decadienoat enthält.

[0026] Isomerisierung im Sinne der Erfindung bedeutet, dass die anderen, nicht dem trans-Pellitorin entsprechenden möglichen geometrischen Isomere des 2,4-Decadiensäure-Restes (2E,4Z-, 2Z,4Z- oder 2Z,4E-) durch an sich bekannte Methoden zum 2E,4E-Isomer umgewandelt werden. Bevorzugt wird das 2E,4Z-Isomer durch Behandlung mit Iod oder durch Bestrahlung mit UV-Licht (Wellenlänge zwischen 250 und 320 nm) in das 2E,4E-Isomer umgewandelt. Die Isomerisierung kann an den 2,4-Decadiensäure-N-isobutylamiden oder den 2,4-Decadiensäureestern durchgeführt werden.

[0027] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind der Ernährung oder dem Genuss dienende Zubereitungen,

enthaltend 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid in einer wirksamen Menge und gegebenenfalls andere übliche Grund-, Hilfs- und Zusatzstoffe für Nahrungs- und Genussmittel. Diese Zubereitungen enthalten in der Regel 0,000001 Gew.-% (0,01 ppm) bis 0,05 Gew.-% (500 ppm), bevorzugt 0,00001 Gew.-% (0,1 ppm) bis 0,005 Gew.-% (50 ppm), besonders bevorzugt 0,00001 Gew.-% (0,1 ppm) bis 0,0015 Gew.-% (15 ppm), an 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung. Weitere übliche Grund-, Hilfs- und Zusatzstoffe für Nahrungs- oder Genussmittel können in Mengen von 0,000001 bis 99,999999 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten sein. Ferner können die Zubereitungen Wasser in einer Menge bis zu 99,999999 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, aufweisen.

[0028] Die der Ernährung oder dem Genuss dienenden Zubereitungen im Sinne der Erfindung sind z.B. Backwaren (z.B. Brot, Trockenkekse, Kuchen, sonstiges Gebäck), Süßwaren (z.B. Schokoladen, Fruchtgummi, Hart- und Weichkaramellen, Kaugummi), alkoholische oder nicht-alkoholische Getränke (z.B. Kaffee, Tee, Wein, weinhaltige Getränke, Bier, bierhaltige Getränke, Liköre, Schnäpse, Weinbrände, fruchthaltige Limonaden, isotonische Getränke, Erfrischungsgetränke, Nektare, Obst- und Gemüsesäfte, Frucht- oder Gemüsesaftzubereitungen), Instantgetränke, Fleischprodukte (z.B. Schinken, Frischwurst- oder Rohwurstzubereitungen), Eier oder Eiprodukte (Trockenei, Eiweiß, Eigelb), Getreideprodukte (z.B. Frühstückscerealien, Müsliriegel), Milchprodukte (z.B. Milchgetränke, Milcheis, Joghurt, Kefir, Frischkäse, Weichkäse, Hartkäse, Trockenmilchpulver, Molke, Butter, Buttermilch), Fruchtzubereitungen (z.B. Konfitüren, Fruchtis, Fruchtsoßen), Gemüsezubereitungen (z.B. Ketchup, Soßen, Trockengemüse), Knabberartikel (z.B. gebackene oder frittierte Kartoffelchips oder Kartoffelteigprodukte, Extrudate auf Mais- oder Erdnussbasis), Produkte auf Fett- und Ölbasis oder Emulsionen derselben (z.B. Mayonnaise, Remoulade, Dressings), Fertiggerichte und Suppen, Gewürze, Würzmischungen sowie insbesondere Aufstreuwürzungen (Seasonings), die im Snackbereich Anwendung finden. Die Zubereitungen im Sinne der Erfindung können auch als Halbfertigware zur Herstellung weiterer der Ernährung oder dem Genuss dienenden Zubereitungen dienen. Die Zubereitungen im Sinne der Erfindung können auch in Form von Kapseln, Tabletten (nichtüberzogene sowie überzogene Tabletten, z.B. magensaftresistente Überzüge), Dragees, Granulaten, Pellets, Feststoffmischungen, Dispersionen in flüssigen Phasen, als Emulsionen, als Pulver, als Lösungen, als Pasten oder als andere schluck- oder kaubare Zubereitungen als Nahrungsergänzungsmittel vorliegen.

[0029] Ein besonders bevorzugte Ausführung der Erfindung sind der Mundhygiene dienende Zubereitungen, insbesondere Zahnpflegemittel wie Zahnpasten, Zahngele, Zahnpulver, Mundwässer, Kaugummis und andere Mundpflegemittel, enthaltend 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid in einer wirksamen Menge und gegebenenfalls andere übliche Grund-, Hilfs- und Zusatzstoffe für solche Zubereitungen. Sie enthalten in der Regel 0,000001 Gew.-% (0,01 ppm) bis 0,05 Gew.-% (500 ppm), bevorzugt 0,00001 Gew.-% (0,1 ppm) bis 0,005 Gew.-% (50 ppm), besonders bevorzugt 0,00001 Gew.-% (0,1 ppm) bis 0,0015 Gew.-% (15 ppm), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, an 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid. Weitere übliche Grund-, Hilfs- und Zusatzstoffe für die der Mundhygiene dienenden Zubereitungen können in Mengen von 0,000001 bis 99,999999 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, enthalten sein. Ferner können die Zubereitungen Wasser in einer Menge bis zu 99,999999 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, aufweisen.

[0030] Zahnpflegemittel, enthaltend 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid, bestehen im allgemeinen aus einem abrasiven System (Schleif- oder Poliermittel), wie z.B. Kieselsäuren, Calciumcarbonaten, Calciumphosphaten, Aluminiumoxiden und/oder Hydroxylapatiten, aus oberflächenaktiven Substanzen, wie z.B. Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylsarcosinat und/oder Cocamidopropylbetain, aus Feuchthaltemitteln, wie z.B. Glycerin und/oder Sorbit, aus Verdickungsmitteln, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Polyethylenglycolen, Carrageenanen und/oder Laponiten®, aus Süßstoffen, wie z.B. Saccharin, aus Stabilisatoren und aus aktiven Wirkstoffen, wie z.B. Natriumfluorid, Natriummonofluorophosphat, Zinnfluorid, quartären Ammoniumfluoriden, Zinkcitrat, Zinksulfat, Zinnpyrophosphat, Zinndichlorid, Mischungen verschiedener Pyrophosphate, Triclosan, Cetylpyridiniumchlorid, Aluminiumlactat, Kaliumcitrat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Strontiumchlorid, Wasserstoffperoxid, Aromen und/oder Natriumbicarbonat.

[0031] Kaugummis, enthaltend 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid, bestehen im allgemeinen aus einer Kaugummibase, d.h. einer beim Kauen plastische werdenden Kaumasse, aus Zuckern verschiedener Arten, Zuckeraustauschstoffen, Süßstoffen, Zuckeralkoholen, Feuchthaltemitteln, Verdickern, Emulgatoren, Aromen und Stabilisatoren.

[0032] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen, enthaltend 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid, können dergestalt hergestellt werden, dass 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid als Substanz, als Lösung oder in Form eines Gemisches mit einem festen oder flüssigen Trägerstoff in die der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Zubereitungen eingearbeitet werden. Vorteilhafterweise können die als Lösungen vorliegenden erfindungsgemäßen Zubereitungen, enthaltend 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid, auch durch Sprühtrocknung in eine feste Zubereitung überführt werden.

[0033] Zur Herstellung der Zubereitungen können in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform die

2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid und gegebenenfalls andere Bestandteile der erfindungsgemäßen Zubereitung auch vorher in Emulsionen, in Liposomen, z.B. ausgehend von Phosphatidylcholin, in Microsphären, in Nanosphären oder auch in Kapseln aus einer für Lebens- und Genussmittel geeigneten Matrix, z.B. aus Stärke, Stärkederivaten, anderen Polysacchariden, natürlichen Fetten, natürlichen Wachsen oder aus Proteinen, z.B. Gelatine, eingearbeitet werden. Eine weitere Ausführungsform besteht darin, dass 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid vorher mit geeigneten Komplexbildnern, beispielsweise mit Cyclodextrinen oder Cyclodextrinderivaten, bevorzugt -Cyclodextrin, komplexiert werden und in dieser Form eingesetzt werden.

[0034] Als andere Bestandteile für die erfindungsgemäßen, der Ernährung oder dem Genuss dienenden Zubereitungen können weitere übliche Grund-, Hilfs- und Zusatzstoffe für Nahrungs- oder Genussmittel verwendet werden, z.B. Wasser, Gemische frischer oder prozessierter, pflanzlicher oder tierischer Grund- oder Rohstoffe (z.B. rohes, gebratenes, getrocknetes, fermentiertes, geräuchertes und/oder gekochtes Fleisch, Ei, Knochen, Knorpel, Fisch, Krusten- und Schalentiere, Gemüse, Früchte, Kräuter, Nüsse, Gemüse- oder Fruchtsäfte oder -pasten oder deren Gemische), verdauliche oder nicht verdauliche Kohlenhydrate (z.B. Saccharose, Maltose, Fructose, Glucose, Dextrine, Amylose, Amylopektin, Inulin, Xylane, Cellulose), Zuckeralkohole (z.B. Sorbit, Mannitol, Xylitol), natürliche oder gehärtete Fette (z.B. Talg, Schmalz, Palmfett, Kokosfett, gehärtetes Pflanzenfett), fette Öle (z.B. Sonnenblumenöl, Erdnussöl, Maiskeimöl, Distelöl, Olivenöl, Walnussöl, Fischöl, Sojaöl, Sesamöl), Fettsäuren oder deren Salze (z.B. Kaliumstearat, Kaliumpalmitat), proteinogene oder nicht-proteinogene Aminosäuren und verwandte Verbindungen (z.B. Taurin, Kreatin, Kreatinin), Peptide, native oder prozessierte Proteine (z.B. Gelatine), Enzyme (z.B. Peptidasen, Glucosidasen, Lipasen), Nukleinsäuren, Nucleotide (Inositolphosphat), geschmacksmodulierende Stoffe (z.B. Natriumglutamat, 2-Phenoxypropionsäure), Emulgatoren (z.B. Lecithine, Diacylglycerole), Stabilisatoren (z.B. Carageenan, Alginat, Johannisbrotkernmehl, Guarkernmehl), Konservierungsstoffe (z.B. Benzoesäure, Sorbinsäure), Antioxidantien (z.B. Tocopherol, Ascorbinsäure), Chelatoren (z.B. Citronensäure), organische oder anorganische Säuerungsmittel (z.B. Äpfelsäure, Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Phosphorsäure), Bitterstoffe (z.B. Chinin, Coffein, Limonin), Süßstoffe (z.B. Saccharin, Cyclamat, Aspartam, Neotam, Neohesperidindihydrochalkon), mineralische Salze (z.B. Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Magnesiumchlorid, Natriumphosphate), die enzymatische Bräunung verhindernde Stoffe (z.B. Sulfit, Ascorbinsäure), etherische Öle, Pflanzenextrakte, natürliche oder synthetische Farbstoffe oder Farbpigmente (z.B. Carotinoide, Flavonoide, Anthocyane, Chlorophyll und deren Derivate), Gewürze, sowie Riechstoffe, synthetische, natürliche oder naturidentische Aroma- und Geschmacksstoffe.

[0035] Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch noch eine Aromakomposition enthalten, um den Geschmack und/oder Geruch der Zubereitung abzurunden und zu verfeinern. Geeignete Aromakompositionen enthalten z.B. synthetische, natürliche oder naturidentische Aromastoffe sowie Riechstoffe, insbesondere aber auch andere speichelfördernde, prickelnd, scharf oder warm schmeckende Substanzen oder Pflanzenextrakte.

[0036] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zubereitungen als Halbfertigwaren zur Aromatisierung von daraus gefertigten Zubereitungen als Fertigwaren.

[0037] Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Riech-, Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen, enthaltend 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid. Diese Kompositionen enthalten in der Regel 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% an 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komposition.

[0038] Die Erfindung kann anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

Beispiele

Beispiel 1:

2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid (trans-Pellitorin) durch enzymatische Umsetzung mit Ethyl-2E,4Z-decadienoat mit anschließender Isomerisierung

Umsetzung mit Isobutylamin:

[0039] 10 g Ethyl-2E,4Z-decadienoat, 4,7 g Chirazym L-2 (c.-f., C2, Iyo., Katalog-Nr. 1859242, Roche Diagnostics, Basel, Schweiz) und 4 g Isobutylamin wurden bei 55°C 4 Tage gerührt. Der Ansatz wurde mit 100 ml Diethylether versetzt und filtriert; das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft (Rohausbeute 15,2 g). Das Produkt wurde in 10 %iger KOH/Methanol (1:1-Gemisch) 45 min bei Raumtemperatur gerührt, mit Ether extrahiert, die etherische Phase über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingedampft. Das rohe Zwischenprodukt wurde an Kieselgel 60 chromatographiert (Eluent Hexan/Ethylacetat 10:1 (v/v)). Ausbeute 9,1 g (GC: 99,4 %).

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 7,56 (1H, ddd, 11,5 Hz, 14,9 Hz, 1,0 Hz), 6,08 (1H, dddd 11,5 Hz, 10,8 Hz, 1,4 Hz, 0,6 Hz), 5,82 (1H, d, 14,9 Hz), 5,79 (1H, dtd 10,8 Hz, 7,8 Hz, 0,9 Hz), 5,50 (1H, bs), 3,18 (2H, dd, 6,8 Hz,

6,1 Hz), 2,36-2,22 (2H, m), 1,81 (1H, m, 6,7 Hz), 1,50-1,22 (6H, m), 0,93 (6H, d, 6,7 Hz), 0,88 (3H, m) ppm.
¹³C-NMR (CDCl₃; 50 MHz): δ = 166,34 (C), 140,07 (CH), 135,76 (CH), 126,28 (CH), 123,78 (CH), 46,96 (CH₂), 31,41 (CH₂), 29,14 (CH₂), 28,63 (CH), 28,15 (CH₂), 22,52 (CH₂), 20,15 (CH₃), 14,02 (CH₃) ppm.

Isomerisierung:

[0040] 277 mg des gereinigten 2E,4Z-Decadiensäure-N-isobutylamids wurden mit 29 mg Iod in 10 ml Toluol eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde an Kieselgel 60 mit dem Eluenten Hexan/Ethylacetat 5:1 (v/v) chromatographiert. Ausbeute: 61 mg (Reinheit > 95 %, NMR).

¹H-NMR (CDCl₃; 200 MHz): δ = 7,19 (1H, dd, 14,9 Hz, 9,7 Hz), 6,13 (1H, dd, 15,1 Hz, 9,6 Hz), 6,07 (1H, dd, 15,1 Hz, 6,4 Hz), 5,75 (1H, d, 14,9 Hz), 5,50 (1H, bs), 3,17 (2H, dd, 6,9 Hz, 6,1 Hz), 2,14 (2H, dd, 7 Hz, 6,4 Hz), 1,80 (1H, m, 6,7 Hz), 1,42 (2H, m, 7,1 Hz), 1,37-1,22 (4H, m), 0,93 (6H, d, 6,7 Hz), 0,89 (3H, m) ppm.

Isomerisierung Variante 1:

[0041] 3,1 g des rohen Zwischenprodukts aus der Umsetzung mit Isobutylamin werden in 20 ml Toluol mit 60 mg Iod versetzt und 26 h bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 30 ml n-Hexan zugegeben und das Gemisch bei ca. 18°C 1 h gelagert. Das kristalline Produkt wird abfiltriert (GC: 86 % 2E,4E-Isomer, 10,5 % 2E,4Z-Isomer). Durch Umkristallisation aus ca. 30 ml n-Hexan kann ein 95 %iges Produkt gewonnen werden (Ausbeute 1,6 g).

Isomerisierung Variante 2:

[0042] 3,1 g des rohen Zwischenprodukts aus der Umsetzung mit Isobutylamin werden in 100 ml Ethanol gelöst und unter Kühlung mit einem Quecksilberhochdruckstrahler mit Quarzglas-Tauchrohr 8 Stunden bestrahlt. Die Lösung wird eingedampft und der ölige Rückstand (GC: 22 % 2E,4E-Isomer, 62 % 2E,4Z-Isomer) chromatographisch aufgereinigt (Ausbeute ca. 400 mg).

Beispiel 2: Verkostung

[0043] Das trans-Pellitorin wurde in Ethanol gelöst und die ethanolische Lösung dann mit 11 Gew.-%iger Zuckerlösung verdünnt (Endkonzentration: c). Zur Verkostung wurden jeweils ca. 5 ml der Zuckerlösung heruntergeschluckt. Eine Gruppe von 6 bis 8 Prüfern hat die Lösung verkostet:

c = 10 ppm: speichelfördernd, leicht kribbelnd, nicht scharf

c = 20 ppm: speichelfördernd, leicht betäubend, leicht fettig, schwach fruchtig, kribbelnd, lang anhaltend, nicht scharf

Beispiel 3: Anwendung in einer Zahnpasta

Teil	Inhaltsstoff	Einsatz in Gew.-%
A	demineralisiertes Wasser	22,00
	Sorbitol (70 %)	45,00
	Solbrol [®] M, Natriumsalz (Bayer AG, p-Hydroxybenzoesäurealkylester)	0,15
	Trinatriumphosphat	0,10
	Saccharin, 450 fach	0,20
	Natriummonofluorophosphat	1,12
	Polyethylenglycol 1500	5,00
B	Sident 9 (abrasives Siliciumdioxid)	10,00
	Sident 22 S (verdickendes Siliciumdioxid)	8,00
	Natriumcarboxymethylcellulose	0,90
	Titandioxid	0,50
C	demineralisiertes Wasser	4,53
	Natriumlaurylsulfat	1,50
D	Aromakomposition, enthaltend 0,1 Gew.-% 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid	1

[0044] Die Inhaltsstoffe der Teile A und B werden jeweils für sich vorgemischt und zusammen unter Vakuum bei 25 – 30°C 30 min gut verrührt. Teil C wird vorgemischt und zu A und B gegeben; D wird hinzugefügt und die Mischung unter Vakuum bei 25 – 30°C 30 min gut verrührt. Nach Entspannung ist die Zahnpasta fertig und kann abgefüllt werden.

Beispiel 4: Anwendung in einem zuckerfreien Kaugummi

Teil	Inhaltsstoff	Einsatz in Gew.-%
A	Kaugummibase, Company „Jagum T“	30,00
B	Sorbit, pulverisiert	39,00
	Isomalt® (Palatinit GmbH)	9,50
	Xylit	2,00
	Mannit	3,00
	Aspartam®	0,10
	Acesulfam® K	0,10
	Emulgum® (Colloides Naturels, Inc.)	0,30
C	Sorbitol, 70 %	14,00
	Glycerin	1,00
D	Aromakomposition, enthaltend 0,1 Gew.-% 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid	1

[0045] Teile A bis D werden gemischt und intensiv geknetet. Die Rohmasse kann z.B. in Form von dünnen Streifen zu verzehrfertigen Kaugummis verarbeitet werden.

Beispiel 5: Anwendung in einem Mundwasser

Teil	Inhaltsstoff	Gehalt (Gew.-%)
A	Ethanol	10,00
	Cremophor® CO 40 (BASF, Detergenz)	1,00
	Benzoessäure	0,12
	Aroma, enthaltend 0,4 Gew.-% 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid	0,25
B	demineralisiertes Wasser	83,46
	Sorbitol, 70 %	5,00
	Natriumsaccharin 450	0,07
	L-Blue 5000 e.c., 1 Gew.-% in Wasser (Farbstoff)	0,10

[0046] Die Inhaltsstoffe der Teile A und B werden jeweils für sich gemischt. Teil B wird langsam in Teil A eingerührt, bis die Mischung homogen ist.

Patentansprüche

1. Verwendung von 2E,4E-Decadiensäureisobutylamid (trans-Pellitorin) als Aromastoff insbesondere als Aromastoff mit einem speichelfördernden Effekt, in der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Zubereitungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das trans-Pellitorin in einer Menge von 0,01 bis 500 ppm, bezogen auf die fertige Zubereitung, eingesetzt wird.

3. Der Ernährung, der Mundhygiene oder dem Genuss dienenden Zubereitungen sowie Riech-, Aroma- und Geschmacksstoffkompositionen enthaltend trans-Pellitorin.

4. Zubereitungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese trans-Pellitorin in einer Menge von 0,01 bis 500 ppm, bezogen auf die fertige Zubereitung, enthalten.

5. Zubereitungen nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens eine weitere speichelfördernde, prickelnde, scharf oder warm schmeckende Substanz enthalten.

6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens einen speichelfördernden, prickelnden, scharf oder warm schmeckenden pflanzlichen Extrakt enthalten.

7. Kompositionen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese trans-Pellitorin in einer Menge von 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten.

8. Zubereitungen oder Kompositionen nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um synthetisches trans-Pellitorin handelt.

9. Verfahren zur Herstellung von 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) ein 2E,4E- oder 2E,4Z-Decadiensäureester oder ein Gemisch dieser Ester mit Isobutylamin in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird und
- b) das in Schritt a) gebildete Produkt, gegebenenfalls nach Reinigungsschritten, zum 2E,4E-Decadiensäure-N-isobutylamid isomerisiert wird;

oder

- i) ein 2E,4Z-Decadiensäureester oder ein Gemisch aus 2E,4E- und 2E,4Z-Decadiensäureester zum 2E,4E-Decadiensäureester isomerisiert wird und
- ii) das in Schritt i) gebildete Produkt, gegebenenfalls nach Reinigungsschritten, mit Isobutylamin in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen